

## EFFECTS OF CHEMICAL ETCHING AS A SURFACE TREATMENT FOR ACCELERATING STRUCTURES MADE OF COPPER

H. Tomizawa<sup>A)</sup>, T. Taniuchi<sup>A)</sup>, H. Dewa<sup>A)</sup>, A. Mizuno<sup>A)</sup>, T. Moriwaki<sup>A)</sup>, Y. Ikemoto<sup>A)</sup>, S. Suzuki<sup>A)</sup>,  
H. Hanaki<sup>A)</sup>, N. Kumagai<sup>A)</sup>, M. Kimura<sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPring-8)  
1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

<sup>B)</sup> SPring-8 Service Co.,Ltd.  
1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

### Abstract

The acceleration gradient is limited by rf breakdown in an accelerating rf structure, including its surface condition of the inner wall. The surface treatment is an important technique to achieve the maximal acceleration gradient of an accelerating structure. We chose chemical etching as a method of surface treatment for accelerating rf structures made of copper. In this paper, we report the influences on the copper surface, using test copper samples with chemical etching. To study rf breakdown and effect of surface treatments, we used a pillbox-type single cell rf gun cavity. After rf-processing for 21 days ( $1.9 \times 10^7$  shots), the maximum field gradient on the cathode reached up to 183 MV/m. The quantum efficiency of the copper cathode was  $8.6 \times 10^{-3}$  % at 156MV/m. This indicates that chemical etching is considerably effective to improve the inner surface of cavities made of copper.

## 化学エッチングの無酸素銅製RF空洞の表面に対する効果

### 1. はじめに

本研究の目的はカソード表面の電界が100 MV/mを超えるようなRF電子銃の空洞内面の表面処理方法の検討である。加速管の電界放出電流を減らし、高電界で安定に加速する研究は、様々な加速器の将来計画にとって重要である。この高電界加速の実現には、加速空洞内面の表面処理やその材質の製造工程まで問題にしなければならない。また実用上、採用する方法は再現性と量産性を同時に満たす必要がある。現在、SPring-8では低エミッタンス電子ビーム生成のために、Sバンド単空洞のフォトカソードRF電子銃装置を開発<sup>[1,2]</sup>している。この電子銃空洞はその内面をフォトカソード面として利用することおよび、高電界を目指すことから、銅の表面トリートメントが問題となっている。このような高電界では表面に付着した埃粒子がエミッターとなって放電が誘発されることが知られている。

今回、我々は材料を無酸素銅に固定し、化学エッチングを表面トリートメントとして採用することにした。このエッチング処理の方針は、銅製空洞の表面粗度を可能な限り悪化させずに、化学的に清浄な表面を得ることである。ここで粗度が悪化した分は、RFコンディショニングを通じて、高電界で放電を誘発しない程度に整えていくことである。化学エッチングでは化学的に銅表面を浸食させるので、その結果としての表面形態が加速器として機能に問題がある可能性がある。そこで、最適な浸漬時間を決めるため、銅サンプル片によるエッチング試験も行なった。本試験ではその液の濃度、温度および浸漬時間を変化させ、それぞれ実験をした。これらの表面処理後のサンプル銅片をレーザ顕微鏡、分子間力顕微

鏡による表面形態観察、およびフーリエ変換赤外分光装置 (FTIR) による表面吸着分子分析の両面から、エッチングによる表面状態の変化を評価した。

この表面形態観察の結果から、我々が実際に使用する濃度のエッチング液で処理後の銅は、浸漬時間 (20°C) が1分未満でも結晶粒塊が綺麗に出ることが分かった。また、エッチング量が0.3  $\mu\text{m}$ 以下では表面粗度があまり変化しないことがわかった。また、FTIRによる測定から、エッチング後の銅表面には振動吸収が観測されないことが示され、以前に試みた高圧超純粋洗浄<sup>[3]</sup>等と比べ、化学的に表面が汚染されないことが分かった。

このサンプル試験で決定された最適条件で、RF電子銃空洞をエッチング処理し、実機試験を行った。同時に、コンディショニング状態を観察するため、放電時の脱ガス分析も合わせておこなった。このために、四重極質量分析装置と我々が開発している放電分光法<sup>[4]</sup>を用いた。その結果、コンディショニング後のカソード最大表面電界強度は183 MV/mに達し、量子効率<sup>3</sup>は $8.6 \times 10^{-3}$ %と改善され、その有効性が示された。

### 2. 化学エッチング処理

#### 2.1 採用した化学エッチング液について

今回の試験実験ではエッチング液 (硫酸と過酸化水素水の混合液) を使用した。本エッチング処理は (株) ネオスと共同で行った。尚、このエッチング液の混合率等の詳細は (株) ネオスとの協定で非公開としている。使用温度は常温程度にしている。ここでは実際の作業時間を考え、エッチング量が再現

可能な最適条件の決定を目的とする。

## 2.2 無酸素銅サンプル片での試験方法

鏡面仕上げの無酸素銅 (C1011) サンプル片を用いて試験した。実際の作業は、この試験用サンプル片を最初に脱脂 (ネオス社製ニュークリアー100; 約40°C, 浸漬時間: 1時間半) し、続いて水洗した後にエッチング液 (20°C) に浸した。浸漬時間を10分間まで変化させ、エッチングの実験をした。この後、再度水洗してから純水で洗い流した。

このエッチング処理の前後に、各サンプル面の表面状態をレーザ顕微鏡、接触式粗度計、化学天秤とFTIR装置で測定した。処理サンプル片は直ぐに測定し、その後、真空デシケータ (0.009 MPaまで真空引きした) で保管した。また、実際のRF電子銃空胴をエッチング時に、SLACフランジへの影響が懸念されたため、ステンレスへのエッチング液の影響も合わせて調べた。

## 3. 実験結果

### 3.1 化学エッチングの表面形態への影響

浸漬時間を10分間まで変化させて、その表面粗度の変化とエッチング量との関係を測定した。図1に無酸素銅のエッチング量 (20°C) と表面粗度を示す。エッチング量が0.3  $\mu\text{m}$ 以下では表面粗度はあまり変化しないことが分かる。以上から、エッチング量が0.3  $\mu\text{m}$ 以下であれば、表面粗度について再現性を保つ作業の条件を満たし易いと言える。

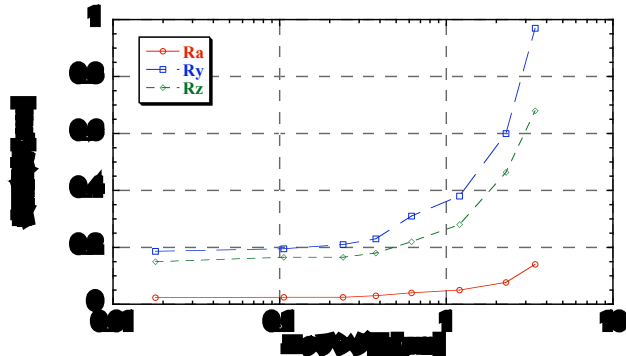


図1: 無酸素銅のエッチング量と表面粗度  
(脱脂後: Ra:0.02 $\mu\text{m}$ ; Ry:0.19 $\mu\text{m}$ ; Rz:0.17 $\mu\text{m}$ )

また、浸漬時間が10分間以下について、そのエッチング量 (化学天秤で測定) との関係を図2に示す。このデータから、表面粗度が変化しないエッチング量0.3  $\mu\text{m}$ 以下にする条件は、このエッチング液での浸漬時間が2.5分以下であることが分かる。また、レーザ顕微鏡 (キーエンス社製: VK-9500) による、エッチング処理の前後の銅サンプル片の表面形態観察結果の例を図3に示す。図の左右を比較すると結晶粒塊が綺麗に表出することがよく分かる。懸念されたステンレスへのエッチング液の影響は、検出限界以下で影響はないと判断された。

### 3.2 表面の化学的変化の評価結果

フーリエ変換赤外分光装置で、銅表面の汚染状態を評価した。本装置は赤外線を使った分子結合の吸光分析装置の一種で、どのような分子結合が存在するかを確認できる装置である。SPRING-8放射光ビームライン (BL43IR) のFTIR装置 (BRUKER社製 FTIR IFS120HR) を使用し、グローバール光源で表面吸着分子分析を行った。そこで、エッチング処理による銅サンプル片の表面状態の変化を評価した。ジクロロメタン脱脂後にも微量に残留していた加工油成分 (CH振動吸収として現れる) が、化学エッチング試験では測定限界以下で、汚染は検出されなかった。

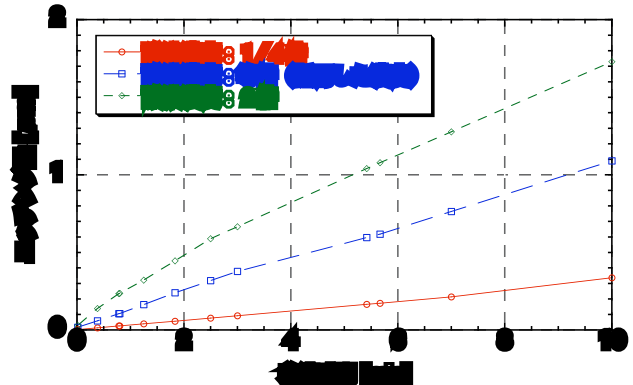


図2: エッチング液による無酸素銅エッチング量の浸漬時間依存性 (20°C)

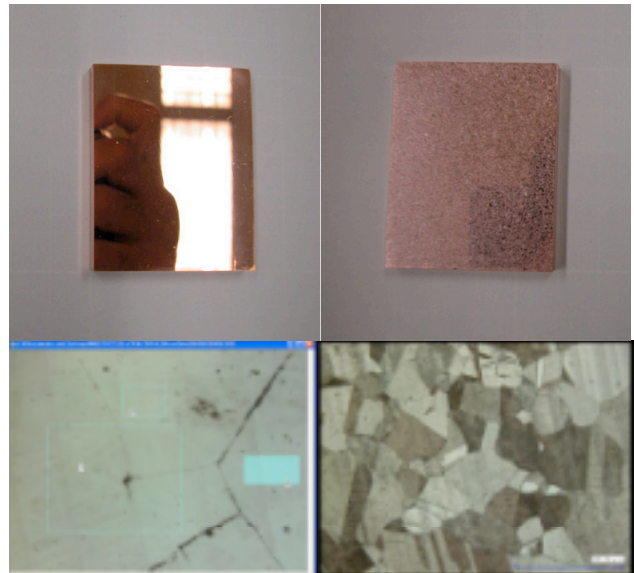


図3: エッチングによる無酸素銅表面形態への影響  
写真上: エッチング前 (左); エッチング後 (右)  
画像下: エッチング前 (左); エッチング後 (右)

## 4. RF電子銃空胴での実機性能試験

サンプル試験時と同濃度のエッチング液での、浸漬時間を2.5分と決定し、RF電子銃空胴を処理した。乾燥窒素パージ後、RF電子銃試験装置に組み込み、通算で21日間 ( $1.9 \times 10^7$  shots) のRFコンディショニングを行った。このコンディショニング進行

過程で変化するダーク電流を測定した。その結果を図4に示す。図中でNon-treatmentとは、比較のための無処理の空胴コンディショニング (3.3×10<sup>7</sup> shots) 時のデータで、残りはエッチングした空胴において、コンディショニングの進行に合わせて逐次測定した結果である。ダーク電流がコンディショニングを繰り返すたびに、徐々に減っていくのが分かる。

結果として、RFパルス幅が700 ns (10pps) のとき、カソード表面最大電界強度は183 MV/mに到達し、可視光の放電分光測定にかかる大放電を途中で起こすことはなかった。コンディショニング終了時に測定した量子効率<sub>0</sub>は、8.6×10<sup>-3</sup>% (波長: 263 nm; 表面電界: 156 MV/m; 電子ビームの加速エネルギー: 3.6 MeV) であった。

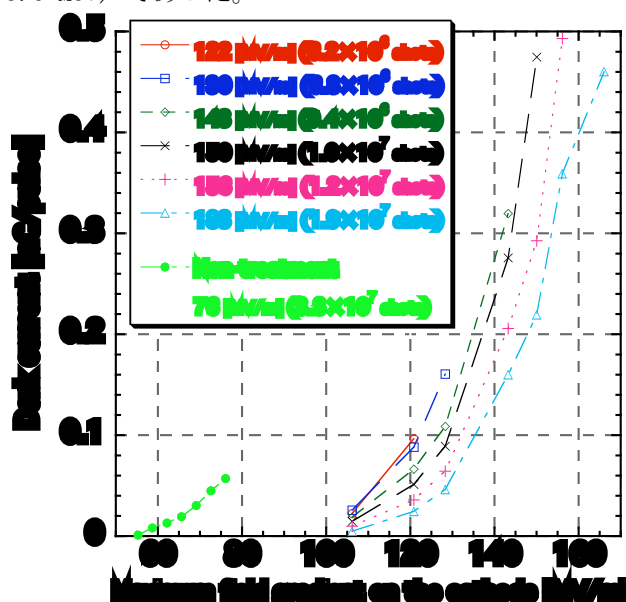


図4: RF電子銃空胴のコンディショニング進行過程でのダーク電流値の変化

(プロット説明には、到達したカソード最大表面電界強度とその時までの通算ショット数を記した。)

このコンディショニング中の放電時に、四重極質量分析器で脱ガスの分圧測定をした。この放電時に水素、一酸化炭素と二酸化炭素が顕著に増大するのが観測された。しかし、水蒸気をはじめ他のガスの顕著な増大は見られなかった。この脱ガスの分圧測定結果は、エッチング処理していないRF空胴の時と同じであった。今回のエッチング処理による一酸化炭素等の脱ガス低減効果は見られなかった。

## 5. まとめと今後の課題

今回、エッチング処理の無酸素銅表面に与える影響を調べた。最初に、サンプル銅片を表面形態観察、および表面吸着分子分析の両面から、その表面状態の及ぼす影響を評価した。続く実機試験では、RF電子銃空胴のRFコンディショニングにより、カソード表面最大電界強度は183 MV/mに到達し、その直後の

量子効率はレーザ波長263 nmで8.6×10<sup>-3</sup>% (表面電界: 156 MV/m) という結果が得られた。我々の経験上、この量子効率はトリートメント無しの場合の量子効率に比べて最大一桁高く、長時間のレーザ照射によるクリーニング効果で増進させられた量子効率の約2~3倍である。このことは、エッチングが表面状態の化学的な清浄化に大きく寄与していることを示唆している。さらに、高電界に耐えられることは表面上に放電を誘発するような突起が少ないことを示している。図4に示した結果は、エッチングとRFコンディショニングの組み合わせが表面のトリートメントに有効で、コンディショニング時間を大幅に短縮可能であることを示唆している。

今回の実機試験は単空胴のみであったが、加速管等の多空洞への同様の処理を検討している。この場合、酸液と銅が反応して発生する気泡が、多空洞セル内表面に留まり、エッチングをマスクしてしまう問題がある。その対策として、潜水病治療に用いられる再圧チェンバーでの作業を提案する。一般に、気体は高圧・低温下ではよく液体に溶ける。この性質を利用し、数気圧加压可能な環境でエッチング作業を行えば、この問題を回避できるかもしれない。

ところで、RF電子銃空胴内の真空度は10<sup>-7</sup> Pa程度である。この真空度ではカソード表面に徐々に化学結合等が進行する。一方、このカソード面には電子生成時に紫外光を当てるために、結合分子が徐々に脱離する。そこで、後者の効果を増進させ、このようなカソードの量子効率の不安定性を排除するために、現在F-θレンズによるレーザスキニングシステムを準備中である。この方法で、カソード面の光脱離効果による均一なクリーニングが可能になる。銅表面上の酸素結合等は二重結合に限定すれば、高々5eV程度である。そこで、現在、Ti:Saの4倍高調波197 nm (6eV) を新光源として準備している。もしレーザスキニングをこの波長で行うようになれば、クリーンな銅カソードをIn-Situで常に得られるようになる。また、波長が193 nmの光源で銅の量子効率が最大、0.15%<sup>[5]</sup>になることが知られていることから、以上の方法で金属カソードの高安定・高QE化を十分期待できる。このように金属カソードは量子効率が低いものの、量子効率が比較的安定で長寿命という特徴がある。さらに表面処理で増進させた量子効率を維持・復活させる方法の確立で、金属カソード利用範囲の拡大が期待できる。

## 参考文献

- [1] T. Taniuchi et al., Proc. of 18th. Int. Free Electron Laser Conf., Vol.2, 137, Rome, 1996.
- [2] H. Tomizawa et al., Proceedings of the 2002 European Particle Accelerator Conference, 1819, Paris, July 2002.
- [3] H. Tomizawa, et al., Proceedings of the 28th Linear Accelerator Meeting in Japan, 132, Tokai, July 30th - Aug. 1st, 2003.
- [4] H. Tomizawa et al., Applied Surface Science, 2004 (to be published).
- [5] C. Travier et al. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. A340, pp.26-39, 1994.